

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002053960  
PUBLICATION DATE : 19-02-02

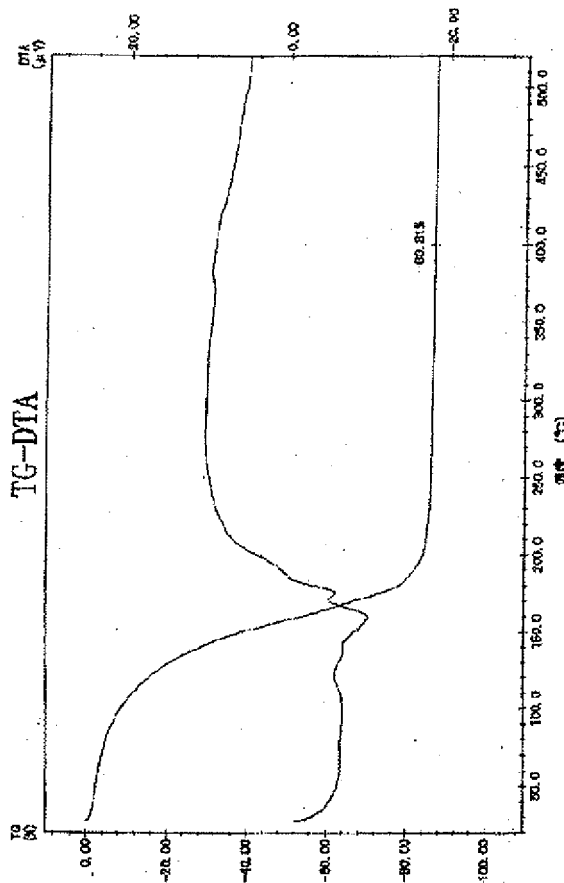
APPLICATION DATE : 04-08-00  
APPLICATION NUMBER : 2000272283

APPLICANT : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD;

INVENTOR : TAKESHITA KATSUNORI;

INT.CL. : C23C 16/42

TITLE : CVD RAW MATERIAL COMPOSITION  
FOR DEPOSITING ZIRCONIUM AND  
HAFNIUM SILICATE FILM, ITS  
PRODUCTION METHOD AND METHOD  
FOR DEPOSITING SILICATE FILM  
USING THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic alkoxide raw material composition for depositing a zirconium silicate or hafnium silicate film useful as a gate insulating film by a CVD method, further to provide its production method and to provide a film deposition method using the same composition.

SOLUTION:  $\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + \text{Si}(\text{OtBu})_4$  or  $\text{Hf}(\text{OtBu})_4 + \text{Si}(\text{OtBu})_4$  is suitable as a CVD raw material composition since the same is present as one liquid in the vicinity of room temperature, and the vaporizing characteristics and thermal decomposing characteristics of the components are close. Each component is mixed and dissolved and is thereafter distilled, by which a composition free from particles is produced. The one liquid composition of  $\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + \text{Si}(\text{OtBu})_4$  is fed by liquid mass-flow, is vaporized and is subjected to CVD at 600°C in an atmosphere containing oxygen, thereby, an amorphous zirconium silicate film can be deposited.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53960

(P2002-53960A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

C 2 3 C 16/42

C 2 3 C 16/42

4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-272283(P2000-272283)

(22) 出願日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川1丁目25番7号203室

(72) 発明者 竹下 克紀

埼玉県川越市大字笠幡156-366

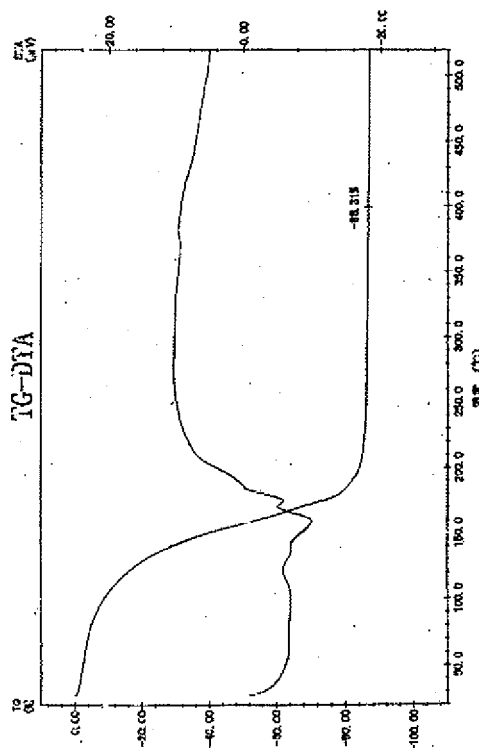
Fターム(参考) 4K030 AA11 BA48 LA02

(54) 【発明の名称】 ジルコニウムおよびハフニウムシリケート膜形成用CVD原料組成物とその製法ならびにそれを用いたシリケート膜の製法

(57) 【要約】

【課題】 ゲート絶縁膜として有用なジルコニウムシリケートあるいはハフニウムシリケート膜をCVD法で形成するための金属アルコキシド原料組成物を提供する。さらにその製法およびその組成物を用いた成膜方法を提供する。

【解決手段】  $Zr(OtBu)_4 + Si(OtBu)_4$  あるいは  $Hf(OtBu)_4 + Si(OtBu)_4$  は室温付近で一液体であり、その成分の気化特性や熱分解特性が近いので、CVD原料組成物として好適である。各成分を混合溶解後、蒸留することにより、パーティクルのない組成物を製造する。 $Zr(OtBu)_4 + Si(OtBu)_4$  の一液組成物を液体マスフローで供給し、気化させ、酸素を含んだ雰囲気、600℃でCVDすることにより、アモルファス状のジルコニウムシリケート膜を形成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】M (MはZrあるいはHfを表す) テトラターシャリプトキシドとテトラターシャリプトキシシランとからなるMシリケート膜形成用CVD原料組成物。

【請求項2】Mテトラターシャリプトキシドの割合が25モル%以上である請求項1記載の組成物。

【請求項3】Mテトラターシャリプトキシドとテトラターシャリプトキシシランとを混合溶解し、次いで蒸留することを特徴とする請求項1および請求項2記載の組成物の製法。

【請求項4】請求項1および請求項2記載の組成物を用いることを特徴とするCVD法によるMシリケート膜の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲート絶縁膜等として有用なジルコニウムシリケートあるいはハフニウムシリケート膜を、化学気相成長法(CVD法)にて形成するための原料として好適な金属アルコキシド組成物とその製法およびそれを用いたシリケート膜の製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化に伴い、ゲート絶縁膜として、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $ZrSi_xO_y$ 、 $HfSi_xO_y$ などの誘電率が10~40程度の酸化物膜が検討されている。G. D. Wilk et al. J. Appl. Phys. Vol. 87, 484 (2000)は、スパッタリングで作成した $ZrSi_xO_y$ 、 $HfSi_xO_y$ 膜が良好な電気特性と膜モフォロジーを有していることを開示している。 $ZrSi_xO_y$ 、 $HfSi_xO_y$ 膜をCVD法で形成するための原料としては、金属塩化物や金属アルコキシドがある。この金属アルコキシドとしては、 $SiO_2$ 源としてテトラエトキシシラン $Si(OEt)_4$ 、 $ZrO_2$ 源として $Zr(OtBu)_4$ 、 $Zr(OiPr)_4$ 、 $Zr(OEt)_4$ 、 $Zr(dpm)_4$ などが検討されている。 $Zr$ と $Si$ の化合物を1液で供給し、気化させ、CVDできることが好ましいが、まだそのような技術は開発されていない。異なるアルコキシ基の金属アルコキシドを混合すると、アルコキシ基の交換反応がおき、複雑な化合物の混合体になり、融点、蒸気圧、蒸発特性などが一定にならず、CVDの原料としては問題があるからである。またアルコキシシランの熱分解堆積温度は一般にZrアルコキシド

のそれより、200℃位高いので、膜組成と原料組成で大きく異なってしまうという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ジルコニウムシリケートあるいはハフニウムシリケート膜を、CVD法にて形成するための原料として好適な金属アルコキシド組成物を提供することである。より詳しくは、その組成物が、ZrあるいはHfアルコキシドと、アルコキシシランとのアルコキシ基の交換反応を起こすことなく、ほぼ同じ気化性質や熱分解堆積温度を持ち、室温付近で液体であるものを提供することである。さらにその組成物の製法およびそれを用いたジルコニウムシリケートあるいはハフニウムシリケート膜の製法を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジルコニウムテトラターシャリプトキシドまたはハフニウムテトラターシャリプトキシドと、テトラターシャリプトキシシランとからなるジルコニウムまたはハフニウムシリケート膜形成用CVD原料組成物である。本発明は、ジルコニウムテトラターシャリプトキシドまたはハフニウムテトラターシャリプトキシドの割合が25モル%以上であるジルコニウムテトラターシャリプトキシドまたはハフニウムテトラターシャリプトキシドと、テトラターシャリプトキシシランとからなるジルコニウムまたはハフニウムシリケート膜形成用CVD原料組成物である。この組成物は25~30℃で液体である。本発明は、ジルコニウムテトラターシャリプトキシドまたはハフニウムテトラターシャリプトキシドと、テトラターシャリプトキシシランとを混合溶解し、次いで蒸留することを特徴とする原料組成物の製法である。本発明は、ジルコニウムテトラターシャリプトキシドまたはハフニウムテトラターシャリプトキシドと、テトラターシャリプトキシシランとからなる組成物を用いることを特徴とするCVD法によるジルコニウムおよびハフニウムシリケート膜の製法である。

【0005】アルコキシ基の交換を防ぐにはZrまたはHfと、Siが同一のアルコキシ基を持つことが必要である。それらの組み合わせのアルコキシドの融点、蒸気圧、液、固体、気体の会合度を表1に示した。表中\*は本発明者らの実測値である。

## 【0006】

## 【表1】

化合物	mp(°C)	°C/0.1T	°C/1T	°C/10T	固、液体の会合度	気体の会合度
Zr(OEt) <sub>4</sub>	171	177	209	247	3~4	1
Si(OEt) <sub>4</sub>	-83		16	56	1	1
Zr(OiPr) <sub>4</sub>	110	153	181	213	3~4	1
Si(OiPr) <sub>4</sub>	-22		34	73	1	1
Zr(OtBu) <sub>4</sub>	3*	31	62	103	1	1
Si(OtBu) <sub>4</sub>	56*		54*	98*	1	1
Hf(OEt) <sub>4</sub>	180	180			3~4	1
Si(OEt) <sub>4</sub>	-83		16	56	1	1
Hf(OiPr) <sub>4</sub>	110	133	160	191	3~4	
Si(OiPr) <sub>4</sub>	-22		34	73	1	1
Hf(OtBu) <sub>4</sub>	8*	29	61	101	1	1
Si(OtBu) <sub>4</sub>	56*		54*	98*	1	1

T= Torr

【0007】表1よりOEtの組み合わせやOiPrの組み合わせはZrアルコキシドまたはHfアルコキシドの融点が室温よりかなり高く、かつその蒸気圧がアルコキシランよりかなり低く、混合体は好ましい物性を示さないことがわかる。これに対して、OtBuの組み合わせは、融点が室温に近く、蒸気圧がほぼ同一であり、混合体は好ましい物性を持つ可能性があることがわかる。この推測に基づき、以下の実験を行った。

【0008】(1) 融点測定: Zr-Si系

純品およびZr(OtBu)<sub>4</sub>とSi(OtBu)<sub>4</sub>を所定のモル比で混合した系をそれぞれ約10g作り、その融点を目視で測定した。その結果を表2に示した。Zr(OtBu)<sub>4</sub>が含まれた系は過冷却しやすかった。この実験の結果Zr(OtBu)<sub>4</sub>が0.25以上では、25℃で液体であることを見出した。

【0009】

【表2】

組成物	融点 (°C)
Zr(OtBu) <sub>4</sub> 純品	3
0.762Zr(OtBu) <sub>4</sub> +0.24Si(OtBu) <sub>4</sub>	6
0.492Zr(OtBu) <sub>4</sub> +0.51Si(OtBu) <sub>4</sub>	8
0.25Zr(OtBu) <sub>4</sub> +0.75Si(OtBu) <sub>4</sub>	24
Si(OtBu) <sub>4</sub> 純品	56

【0010】(2) 融点測定: Hf-Si系

純品およびHf(OtBu)<sub>4</sub>とSi(OtBu)<sub>4</sub>を所定のモル比で混合した系をそれぞれ約10g作り、その融点を目視で測定した。その結果を表3に示した。Hf(OtBu)<sub>4</sub>が含まれた系は過冷却しやすかった。この実験の結果Hf(OtBu)<sub>4</sub>が0.25以上では、30℃で液体であることを見出した。

【0011】

【表3】

組成物	融点 (°C)
Hf(OtBu) <sub>4</sub> 純品	8
0.73Hf(OtBu) <sub>4</sub> +0.27Si(OtBu) <sub>4</sub>	10
0.50Hf(OtBu) <sub>4</sub> +0.50Si(OtBu) <sub>4</sub>	13
0.25Hf(OtBu) <sub>4</sub> +0.75Si(OtBu) <sub>4</sub>	28
Si(OtBu) <sub>4</sub> 純品	56

【0012】(3) 組成物の単蒸留

0.49Zr(OtBu)<sub>4</sub>+0.51Si(OtBu)<sub>4</sub>の液8.6gを蒸留釜に仕込み0.5 Torrで単蒸留した。留出温度53~56℃で、3留分に分けて回収した。全量が留出した。留分のZrを分析した。その結果を表4に示した。表中\*はZrの分析値から計算した。この実験の結果、どの留分もZrとSiの比率がほぼ同じであることを見出した。このことはZrとSiのアルコキシドがほぼ同じように気化するということを示している。

【0013】

【表4】

留分	Zr	Zr/Siの原子比*
第1留分 (2.8g)	11.5wt%	44/56
第2留分 (3.1g)	11.3	43/57
第3留分 (2.6g)	13.0	50/50

## 【0014】(4) 組成物のTG-DTA

実施例1で得られた $0.49\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + 0.51\text{Si}(\text{OtBu})_4$ の組成物をTG-DTA測定した。

## 測定条件

試料重量: 18.9mg

雰囲気: Ar 1気圧

昇温速度: 10.0deg/min

結果を図1に示した。ほぼ1成分として酸化していることがわかる。これらの実験の結果 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + \text{Si}(\text{OtBu})_4$ の組成物はCVD用原料として優れた酸化特性を有していることがわかる。

## 【0015】(5) 熱分解温度の測定

$\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ は酸素を含んだ雰囲気、350~500℃で $\text{ZrO}_2$ を生成することは公知である。 $\text{Si}(\text{OtBu})_4$ の熱分解温度を熱分解ガスクロマトグラフィーで調べた結果、400~500℃で起こることがわかった。これに対して、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ のそれは600~700℃と高温であった。 $\text{Si}(\text{OtBu})_4$ が $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ に近い温度で分解するので、好ましいと推定される。

## 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の組成物の一成分である $\text{Si}(\text{OtBu})_4$ の製造は、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ に比べて手間がかかるが、M. G. Voronkovら(CA Vol. 51, 8643)、J. Franklin Hydeら(CA Vol. 50, 3216)、H. Breederveldら(CA Vol. 49, 8792)の方法などによって行う。融点は56℃であり室温で固体であるが、通常の蒸留が可能であり、高純度化ができる。

【0017】本発明の組成物の製法は、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ または $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ と、 $\text{Si}(\text{OtBu})_4$ とを混合溶解した後、蒸留することである。混合溶解しただけの液には、多数の微粒子(パーティクル)がある。これは $\text{Si}(\text{OtBu})_4$ を固体で取り扱う場合、液体に比べ、微量の大気が入りやすいので、その湿気によりわずかに $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ または $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ が加水分解して水酸化物が生成するためである。もちろん56℃以上で液体として扱えばその問題は軽減されるが、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ や $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ 自身が非常に加水分解しやすいので、調合の際多少の微粒子が生成するのは避けがたい。そこで調合後に蒸留する

ことにより、組成物の微粒子(パーティクル)をなくせる。蒸留前の組成物液体に赤色レーザーポインターで光線をあてると、多くの微粒子が認められるが、蒸留後の組成物には、全く微粒子は認められなかった。

## 【0018】

【実施例1】 $0.49\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + 0.51\text{Si}(\text{OtBu})_4$ の組成物の製造

室温で $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$  18.8g (49mmol)に固体の $\text{Si}(\text{OtBu})_4$  16.4g (51mmol)を攪拌しながら添加すると、完全に溶けた微淡黄色の液体となった。この液を0.5 Torr、留出温度55℃で減圧単蒸留し、無色透明液34.5gを得た。蒸留釜の内壁に痕跡量の膜が付着していた他は、全量回収された。収率98%であった。この液に赤色レーザーポインターをあてた目視観察では、パーティクルはなかった。この液の融点は8℃であった。純度分析の結果、Ca 2ppm、Fe 1ppm、Na 1ppmだけが検出された。この液は3ヶ月後経過後も全く変化はなかった。

## 【0019】

【実施例2】CVDによるジルコニウムシリケート膜の成膜

実施例1と同様にして製造した $0.25\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + 0.75\text{Si}(\text{OtBu})_4$ 液体組成物を液体マスフローを通して、0.1g/minで120℃の酸化器に送り酸化させ、キャリアガスAr 50sccmと共にCVD室に導入した。一方これに、予熱した $\text{O}_2$ ガス20sccmをCVD室の入口で混合し、反応圧力10 Torr、600℃の加熱されたpt基板上に導き、熱分解堆積させ、膜厚120nmの膜を作った。XRD分析の結果、この膜は非常に弱い正方晶 $\text{ZrO}_2$ を含んだアモルファス状であった。この膜を溶解しICP発光分光分析した結果、原子比Zr/Si=36/64であった。

## 【0020】

【発明の効果】 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + \text{Si}(\text{OtBu})_4$ の組成物は30℃以下で液体であり、ほぼ1成分として蒸発し、これを用いてCVDを行うと、ジルコニウムシリケート膜が容易に形成できる。一液のため量産に好適である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 $0.49\text{Zr}(\text{OtBu})_4 + 0.51\text{Si}(\text{OtBu})_4$ の組成物のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

(5) 開2002-53960 (P2002-53960A)

【図1】

